

Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten (EVOH) durch radikalische Polymerisation von Ethylen und einem oder mehreren Vinylestern, und gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren, anschließende Verseifung der damit erhaltenen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerivate zu Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten und Ausfällung des Verseifungsproduktes.

Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerivate finden aufgrund ihres vorteilhaften Eigenschaftsprofils in vielerlei Anwendungen Verwendung. Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerivate zeichnen sich aus durch Chemikalienresistenz, gute Haftung auf verschiedensten Substraten, Transparenz, antistatische Eigenschaften, Sauerstoff-undurchlässige Filme, gute thermoplastische Verarbeitbarkeit, beispielsweise mittels Extrusion. Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften werden Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerivate als Folien und Filme bei Lebensmittelverpackungen, zur Herstellung chemikalienbeständiger Flaschen und Tanks sowie zum Schutz von Rohren und Pipelines eingesetzt.

25 Im Stand der Technik sind eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten bekannt, beispielsweise aus der JP-A 60-199004, JP-A 11-80263, EP-A 997250 und EP-A 1085028. Bei diesen Verfahren werden Ethylen und Vinylacetat in alkoholischer Lösung radikalisch polymerisiert. Anschließend werden die Vinylacetat-Einheiten mit einer alkoholischen Lösung von Basen, beispielsweise methanolischer NaOH, zu Vinylalkohol verseift. Die Isolierung der Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerivate erfolgt mittels Extrusion der Mischpolymerivate in ein Koagulationsbad, üblicherweise Wasser oder ein

Wasser/Methanol-Gemisch. Die damit erhaltenen Stränge werden schließlich zu Pellets geschnitten. Nach Trocknung der Pellets können diese dann mittels Extrusion zu den gewünschten Formkörpern verarbeitet werden.

5

Mit diesen Verfahren werden generell sehr hochmolekulare Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate mit entsprechend hoher Schmelzviskosität erhalten, die aber mittels Extrusion problemlos verarbeitet werden können. Nachteilig ist allerdings, dass 10 bei der Verseifung nur schlechte Ausbeuten erzielt werden, und die Pellets einen hohen Lösungsmittelgehalt aufweisen, der bei der Trocknung entfernt werden muss. Um pulverförmige Produkte zu erhalten, müssten die Pellets in einem zusätzlichen, aufwändigen Schritt gemahlen werden.

15

Aus der US-A 4100335, der US-A 4104453 und der US-A 4820803 ist bekannt, dass Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisate in Wasser in Gegenwart von Emulgatoren oder Salzen im geschmolzenen Zustand dispergiert werden, anschließend verseift, danach unter 20 die Erweichungstemperatur des Verseifungsprodukts abgekühlt werden und mittels Filtration als Pulver isoliert werden können. Nachteilig ist dabei die Eintragung von Hilfsmitteln, welche das pulverförmige Endprodukt stark verunreinigen. Die US-A 4719259 beschreibt ein Verfahren, bei dem das Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat mit Wasser in Form eines Teiges ausgefällt wird.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit welchem Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate auf einfache Weise und mit hoher Reinheit in Pulverform zugänglich werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten durch 35 radikalische Polymerisation von Ethylen und einem oder mehreren

Vinylestern, und gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren, anschließende Verseifung der damit erhaltenen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisate zu Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat nach der Verseifung aus der alkoholischen Lösung mittels Abkühlung mit einem Temperatur-Gradienten, und gegebenenfalls Zugabe von Wasser, ausgefällt wird, wobei bei Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, welche sich von niedermolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw von 2000 bis 100000 g/mol ableiten, der Temperaturgradient -0.1°C/min bis -10°C/min beträgt, und bei Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, welche sich von hochmolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw von > 100000 g/mol ableiten, der Temperaturgradient -0.1°C/min bis -1°C/min beträgt.

Die Ethylen-Vinylester-Polymerisate können in bekannter Weise mittels radikalischer Polymerisation hergestellt werden; vorzugsweise durch Substanzpolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, besonders bevorzugt in alkoholischer Lösung mit einwertigen, aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder deren Gemischen als Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol sowie ein Ethanol-Isopropanol-Gemisch. Die Polymerisation wird unter Rückfluss bei einer Temperatur von 35°C bis 100°C durchgeführt. Ethylen wird mit einem Druck von 10 bis 90 bar abs. aufgedrückt. Die radikalische Initiierung erfolgt mittels Zugabe gängiger Initiatoren. Beispiele für gängige Initiatoren sind Percarbonate wie Cyclohexylperoxidicarbonat, Perester wie t-Butylperneodecanoat oder t-Butylperpivalat, Peroxid-Initiatoren wie tert.-Butylhydroperoxid, Diacylperoxide wie Dilauroylperoxid, und Azoinitiatoren wie Azobisisobutyronitril (AIBN), 2,2'-Azobis-(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril).

Vorzugsweise werden zum Erhalt relativ niedermolekularer Produkte, das heißt mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw von 2000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise 5000 bis 60000 g/mol, relativ hohe Initiatormengen eingesetzt, von vorzugsweise 0.2 bis 1.0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.4 bis 0.8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomeren ohne den Ethylenanteil. Um relativ hochmolekulare Produkte, das heißt Produkte mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw > 100000 g/mol zu erhalten, wird vorzugsweise mit einer Initiatormenge von 0.01 bis 0.1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomeren ohne den Ethylenanteil, polymerisiert.

Die Monomere können insgesamt vorgelegt werden, insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der Rest nach der Initiierung der Polymerisation zudosiert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform, insbesondere für den Erhalt niedermolekularer Mischpolymerivate, wird der Vinylester-Anteil zu 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, vorgelegt und der restliche Anteil jeweils zudosiert. Der Initiator wird vorzugsweise zu 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, vorgelegt und der restliche Anteil jeweils zudosiert.

Die Einstellung des Molekulargewichts kann auch in dem Fachmann bekannter Weise durch Polymerisation in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern erfolgen. Geeignete Regler sind beispielsweise Alkohole wie Ethanol oder Isopropanol, Aldehyde wie Acetaldehyd oder Propionaldehyd, Mercaptane wie Mercaptopropionsäure und Dodecylmercaptan, silanhaltige Regler wie Mercaptosilane, beispielsweise 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan. Vorzugsweise wird in Methanol oder in Lösungsmitteln mit hoher Übertragungsrate wie Ethanol oder Isopropanol oder deren Gemische polymerisiert. Die Einstellung des Molekulargewichts kann ferner

über die Temperatur, die Initiatorart und -konzentration sowie über den Lösemittelgehalt erfolgen.

Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder
5 verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugte Vi-
nylester sind Vinylacetat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpropionat,
vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat, Vinylpivalat
und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13
10 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der
Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Der Ethylenanteil im Mischpolymerisat beträgt im allgemeinen 5
bis 75 Mol-%, vorzugsweise 20 bis 60 Mol-%, besonders bevorzugt
25 bis 50 Mol-%. Am meisten bevorzugt werden Ethylen-Vinylace-
15 tat-Mischpolymerivate mit den genannten Ethylenanteilen.

Neben Vinylester können gegebenenfalls noch ein oder mehrere
Monomere aus der Gruppe umfassend Methacrylsäureester und Ac-
rylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, alpha-Ole-
20 fine mit 3 bis 12 C-Atomen, Diene, Vinylaromaten und Vinylhalo-
genide copolymerisiert sein. Geeignete Monomere aus der Gruppe
der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Ester von un-
verzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen.
Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Me-
25 thylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat,
Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat,
n-, iso- und t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbor-
nyl-acrylat. Geeignete alpha-Olefine sind beispielsweise Pro-
30 pen, Isobutylene, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Dodecen. Geeigne-
te Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Als Vinylaromaten kön-
nen Styrol und Vinyltoluol einpolymerisiert werden. Aus der
Gruppe der Vinylhalogenide wird Vinylchlorid und Vinylidenchlo-
rid bevorzugt. Der Anteil dieser Comonomere wird so bemessen,
dass die Summe des Ethylen- und Vinylesteranteils > 50 Mol-% im
35 Ethylen-Vinylester-Polymerisat beträgt.

Gegebenenfalls können auch funktionelle Comonomere in einem Anteil von vorzugsweise 0.1 bis 25 Mol-% enthalten sein. Beispiele hierfür sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise N-Vinylformamid, Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure; Alkylvinylether, Vinylketone, N-Vinylpyrrolidon; Vinyl- und Methacrylsilane wie Vinyltrimethoxysilan und Methacryloxypropyltrimethoxysilan; Mercaptosilan.

Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat, Butandioldiacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamat, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats.

Die Verseifung (Umesterung, Hydrolyse) des Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisats erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem Kneterverfahren oder im Rührkessel, im Alkalischen oder Sauren, unter Zugabe von Säure oder Base. Vorzugsweise liegt das Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisat in alkoholischer Lösung mit einwertigen, aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder deren Gemischen als Lösungsmittel vor. Besonders bevorzugt werden Methanol und ein Ethanol/Isopropanol-Gemisch. Der Gehalt an Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisat in der Lösung beträgt 20 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%.

Zur Initiierung der Hydrolyse werden die dabei üblichen sauren oder alkalischen Katalysatoren eingesetzt. Saure Katalysatoren sind beispielweise starke Mineralsäuren, wie Salzsäure oder

5 Schwefelsäure, oder starke organische Säuren, wie aliphatische oder aromatische Sulphonsäuren. Bevorzugt werden alkalische Katalysatoren eingesetzt. Dies sind beispielsweise die Hydroxide, Alkoholate und Carbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen.

Bevorzugt werden die Hydroxide von Lithium, Natrium und Kalium; 10 besonders bevorzugt wird Natriumhydroxid. Die alkalischen Katalysatoren werden entweder in fester Form (100 %-ig) oder in

Form deren wässrigen oder alkoholischen Lösungen eingesetzt, vorzugsweise in alkoholischer Lösung, und besonders bevorzugt im gleichen Alkohol gelöst, welcher zur Lösung des Ethylen-

15 Vinylester-Mischpolymerisat eingesetzt wird. Am meisten bevorzugt ist eine methanolische Lösung von NaOH. Die eingesetzten Mengen an alkalischem Katalysator betragen im allgemeinen 0.2 bis 20.0 Gew.-%, bezogen auf Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisat.

20

Die Hydrolyse wird im allgemeinen bei Temperaturen von 40°C bis 90°C, vorzugsweise 50°C bis 85°C, durchgeführt. Bei diskontinuierlicher Fahrweise wird die alkoholische Polyvinylester-Lösung einem Reaktionsgefäß zugeführt, im allgemeinen einem Rührkessel

25 oder einem Kneter. Durch Zugabe der Katalysatorlösung wird die Verseifung initiiert. Bei Erreichen des gewünschten Hydrolysegrades, im allgemeinen bei einem Hydrolysegrad des Vinylester-Anteils von 85 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 95 bis 100 Mol-%, wird die Hydrolyse abgebrochen. Vorzugsweise wird während der 30 Verseifungsreaktion der bei der Umesterung gebildete Ester abdestilliert.

Bei sauer katalysierter Hydrolyse erfolgt der Abbruch durch Zugebung von alkalischen Reagentien. Dies sind beispielweise die 35 Hydroxide, Alkoholate und Carbonate von Alkali- oder Erdalkali-

metallen. Bevorzugt werden die Hydroxide von Lithium, Natrium und Kalium; besonders bevorzugt wird Natriumhydroxid. Bei der bevorzugten alkalisch katalysierten Hydrolyse erfolgt der Abbruch durch Zugabe von sauren Reagentien, wie Carbonsäuren oder

- 5 Mineralsäuren; oder von neutralen Reagentien, wie Carbonsäureestern. Bevorzugt werden Carbonsäureester wie Methylacetat oder Ethylacetat, sowie relativ starke Carbonsäuren und Mineralsäuren, vorzugsweise mit einem pKs-Wert von kleiner als 4.5, besonders bevorzugt mit einem pKs-Wert kleiner als 2.5. Geeignete Mineralsäuren sind beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure; geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Essigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, aliphatische und aromatische Sulfonsäuren und Halogencarbonsäuren wie Mono-, Di- oder Trichloressigsäure.

15

Nach Beendigung der Verseifungsreaktion wird das dabei gebildete Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat durch Fällung von der flüssigen Phase abgetrennt.

- 20 Bei Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, welche sich von niedermolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw von 2000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise 5000 bis 60000 g/mol, ableiten, beträgt der Temperaturgradient -0.1°C/min bis -10°C/min, vorzugsweise
25 -1°C/min bis -10°C/min.

Bei Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, welche sich von hochmolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw von > 100000 g/mol ableiten, beträgt der Temperaturgradient -0.1°C/min bis -1°C/min, vorzugsweise -0.1°C/min bis -0.5°C/min.

30 Im allgemeinen wird auf eine Temperatur abgekühlt, welche oberhalb der Tg des lösemittelhaltigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats liegt, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Ethy-

len-Vinylalkohol-Mischpolymerisats liegt. Vorzugsweise wird bis zu einer Temperatur von 10°C bis 35°C abgekühlt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird bei den hochmolekularen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, zunächst mit relativ hoher Kühlleistung, das heißt einem Temperaturgradienten von -1°C/min bis -10°C/min, auf eine Temperatur von vorzugsweise 40°C bis 70°C abgekühlt, und anschließend die Abkühlung mit einem niedrigeren Temperatur-Gradienten von -0.1°C/min bis -1°C/min fortgesetzt, bis zu einer Temperatur von 10°C bis 35°C.

Die Ausfällung des Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats wird vorzugsweise durch Zugabe von Wasser unterstützt. Dazu wird während, vorzugsweise nach der Abkühlung auf die gewünschte Endtemperatur, Wasser zugegeben. Die Wassermenge beträgt im allgemeinen das 0.3-fache bis 5.0-fache, vorzugsweise das 0.8-fache bis 2.5-fache der Gewichtsmenge des eingesetzten Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisats. Die Temperatur des Wasser entspricht im allgemeinen der Raumtemperatur bzw. der Temperatur des abgekühlten Verseifungsansatzes. Es kann auch so vorgegangen werden, dass nach der Fällung der Alkoholanteil abdestilliert wird und sukzessive mit der entsprechenden Menge Wasser ersetzt wird.

25

Das ausgefällte Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat kann mittels Filtration abgetrennt werden und liegt im allgemeinen mit einer Restfeuchte von \leq 50 % vor. Das Produkt wird üblicherweise getrocknet, beispielsweise mit Heißluft, und liegt nach der Trocknung als Pulver vor. Die Korngröße, bestimmt als mittlerer Volumendurchmesser D_v , beträgt 20 bis 2000 μm , vorzugsweise 100 bis 1000 μm . Die gewünschte Korngröße kann dabei durch das Verfahren gesteuert werden, das heißt über den Temperaturgradienten bei der Abkühlung und Fällung, über die Zugabe von Wasser und deren Menge, sowie über die Rührgeschwindigkeit bei der

Auskristallisation. Die komplexe Schmelzviskosität der Produkte beträgt vorzugsweise 0.5 bis 100000 Pas, insbesondere 1 bis 1000 Pas (bei 180°C; oszillierende Messung bei 1 Hz mit Platte/Platte-Meßsystem, Gerät: Bohlin CVO 120 HR).

5

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erhaltene Pulver in Wasser resuspendiert, gegebenenfalls durch Destillation oder Strippen von Lösungsmittelresten befreit, und das pulverförmige Produkt durch Filtration isoliert. Zur Entfernung von Alkalisalzen und zur Einstellung des gewünschten Aschegehalts kann das Pulver gegebenenfalls noch mit Wasser gewaschen werden.

10 Zur Vermeidung von Verfärbung in der Schmelze, das heißt zur Erhöhung der Thermostabilität, zur Vermeidung von Gelkörpern oder Fischäugen in Schmelze und zur Verbesserung der Haftung, kann das Pulver gegebenenfalls noch dotiert werden. Geeignete Dotiermittel sind dem Fachmann bekannt: Beispielsweise Carbonsäuren wie Essigsäure, Milchsäure, Ascorbinsäure, Zitronensäure, Hydroxylactone; Salze wie Alkalimetall-, Erdalkalimetall- 15 Salze sowie Salze der Elemente der 3. Hauptgruppe mit anorganischen oder organischen Anionen wie Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumacetat; Borverbindungen wie Borsäure, Borsäureester (Borate) und Borsäuresalze; weiter Phosphor-haltige Verbindungen, wie Salze der Phosphor- (1- bis 3-wertig) oder 20 der Phosphonsäure (1- bis 2-wertig) wie NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 . Die Dotierung erfolgt bevorzugt im Zuge der Resuspendierung, durch Zugabe einer wässrigen Lösung der genannten Stoffe. Die Zugabemengen richten sich nach dem gewünschten Eigenschaftsprofil.

25

30 Die Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerivate können gegebenenfalls noch mit Additiven versetzt werden, beispielsweise Füllstoffe, UV-Absorber, Weichmacher, Antioxidantien, Flammenschutzmittel, Extender, Thermostabilisatoren, Thermoplasten, Haftvermittler.

Die Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate können zur Herstellung von Folien, Filmen und Laminaten, zur Herstellung von Formkörpern verwendet werden. Weitere Anwendungsgebiete sind 5 die als Beschichtungsmittel, als Additiv für Pulverlacke, als Klebemittel und als Bindemittel in Baumaterialien.

Die Vorteile dieses Verfahrens können wie folgt zusammengefasst werden:

10 Es können niedermolekulare Produkte erhalten werden, wobei die Bandbreite des Molekulargewichts sehr groß sein kann. Die niedermolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisate ($M_w \leq 100000$ g/mol), besonders die sehr niedermolekularen mit $M_w \leq 15 50000$ g/mol, können mit dem Verfahren zu gut aufzuarbeitenden, pulverförmigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten umgesetzt werden. Die erhaltenen Produkte sind homogen aufgebaut. Die niedrige Lösungsviskosität führt bei der Polymerisation zu Vorteilen: Es können auch Lösungen mit einem Festgehalt von bis 20 zu 95 % noch gerührt werden.
Ein Tromsdorff-Effekt tritt nicht auf. Demnach kann der Umsatz von Vinylacetat auf nahezu 100 % geführt werden, das heißt sehr hohe Ausbeuten, da Vinylacetat fast komplett polymerisiert wird. Dies bedingt eine sehr leichte Entmonomerisierung: Vinyl-25 acetat, das ohnehin schon sehr gut auspolymerisiert ist und deshalb nur noch in kleiner Menge vorliegt, kann wegen der geringen Lösungsviskosität sehr leicht entfernt werden. Der Gehalt an Restmonomer Vinylacetat kann auf Werte von 20 ppm und 30 geringer eingestellt werden. Dies führt bei der Verseifung dazu, dass durch Verunreinigungen keine Lauge verbraucht wird und vor allem dazu, dass kein Acetaldehyd aus Vinylacetat gebildet wird (Acetaldehyd führt im alkalischen Milieu durch Aldolkondensation zu einer gelben Verfärbung des Endprodukts EVOH).

Die Lösung des niedermolekularen Harzes ist - je nach Molekulargewicht - mit einem sehr hohen Festgehalt von ca. 70 bis 80 % noch pumpbar und kann sehr hochprozentig der Verseifung zugeführt werden. Damit wird insgesamt sehr viel Lösungsmittel gespart. Mit Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit niederen Molekulargewichten werden Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate mit einem sehr guten und vorteilhaften Schmelzfluß erhalten.

10 Beispiele:

Herstellung der Ethylen-Vinylacetat-Festharze:

Beispiel A (hochmolekulares Festharz):

15 In einem 19 Liter Druckautoklaven wurden 789.45 g Methanol, 9.52 kg Vinylacetat, 1.88 g PPV (Tertiärbutylperpivalat, 75 Gew.-%-ig in Aliphaten, 0.0148 Gew.-%. bezogen auf VAc) vorgelegt. Der Kessel wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 60 bar Ethylen aufgedrückt, welche bis zum Reaktionsende gehalten wurden. Anschließend lief der Ansatz bei 70°C 7 h lang bis zu einem Festgehalt von 59.8 %.

Bei diesem Festgehalt dickte der Ansatz ein, das heißt eine Durchmischung und somit das Abführen der Reaktionswärme war nicht mehr möglich. An diesem Punkt war die Polymerisation jedoch schon abgeschlossen, da der Initiator aufgebraucht war. Nun wurden 4 kg Methanol im Entspannungskessel vorgelegt und 4 kg Methanol dosiert, gleichzeitig wurde der Ansatz entspannt. Nach dem Entspannen wurde der Kessel aufgeheizt zur Destillation, dabei wurde alle 30 min frisches Methanol in den Kessel gegeben, das der abdestillierten Menge entsprach (Entmonomerisierung).

Analysen:

Festgehalt FG: 30.55 % (in Methanol);

Viskosität (Höppler - 10 %-ig in Ethylacetat): 14.34 mPas;

35 Säurezahl SZ (Methanol): 5.61 mg KOH/g;

Restvinylacetat: 55 ppm; Verseifungszahl: 519.05, mg KOH/g;
Ethylengehalt aus $^1\text{H-NMR}$: 20.69 Gew.-% (44.54 Mol-%);
SEC $M_w = 114632$, $M_n = 35223$, Polydispersität = 3.52 (Anmerkung:
Elutionsmittel ist immer THF, die Werte sind relativ auf Po-

5 lystyrol-Standards bezogen);

Tg des getrockneten Harzes: 0.9°C. Anmerkung: Die Tg von ethy-
lenhaltigen Festharzen kann mit folgender Formel sehr einfach
abgeschätzt werden (Fox-Gleichung): $1/\text{Tg} = \text{Gew.-\%}(Et)/180\text{K} +$
Gew.-\%(Vac)/316K. Hier wird theoretisch ein Wert von 0.13°C be-
10 rechnet.

Beispiel B (niedermolekulares Festharz):

In einem 19 Liter Druckautoklaven wurden 2250 g Ethanol, 411.29
g Isopropanol, 2.38 kg Vinylacetat und 14.3 g PPV (Tertiärbu-
15 tylperpivalat, 75 Gew.-%-ig in Aliphaten) vorgelegt. Der Kessel
wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 60 bar Ethylen aufge-
drückt, welche bis zum Dosierende der Monomerdosierung gehalten
wurden. Bei Erreichen von 70°C startete die Initiatordosierung,
welche aus 417.22 g Ethanol und 55.63 g PPV (Tertiärbutylperi-
20 valat, 75 Gew.-%-ig in Aliphaten) bestand. Diese Dosierung lief
über 430 min mit einer Dosierrate von 66 g/h.

10 min nach dem Start der Initiatordosierung startete die Mono-
merdosierung, welche aus 7.15 kg Vinylacetat bestand. Diese Do-
sierung lief über 360 min.

Nach dem Dosierende der Initiatordosierung wurde die Temperatur
von 70°C noch 90 min gehalten. Anschließend wurde entspannt.
Nach dem Entspannen wurde der Kessel aufgeheizt zur Destillati-
on, dabei wurde alle 30 min frisches Methanol in den Kessel ge-
geben, das der abdestillierten Menge entsprach (Entmonomerisie-
30 rung und Lösungsmittelaustausch).

Analysen:

FG: 45.55 % (in Methanol); Viskosität (Höppler - 10 %-ig in
Ethyacetat): 2.23 mPas; SZ (Methanol): 5.05 mg KOH/g;
Restvinylacetat: 16 ppm; Verseifungszahl: 425.37 mgKOH/g;
35 Ethylengehalt aus $^1\text{H-NMR}$: 30.48 Gew.-% (57.44 Mol-%);

SEC $M_w = 23666$, $M_n = 8900$, Polydispersität = 2.66;

Tg des getrockneten Harzes: -17.0 °C.

Anmerkung: Hier wird theoretisch ein Wert von -16.3 °C berechnet.

5

Herstellung der Ethylen-Vinylalkohol-Pulver:

Beispiel 1 (Hochmolekulares EVOH, zwei Temperatur-Gradienten):

In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktions-

10 gefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 838 g

einer 35.8 Gew.-% igen methanolischen Lösung eines analog Bei-

spiel A erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit

36.25 Mol-% Ethylen und 63.75 Mol-% Vinylacetat und einem ge-

wichtsmittleren Molekulargewicht M_w von 175581 g/mol, eingewo-

15 gen. Diese Lösung wurde durch Zugabe von 162 g Methanol ver-

dünnt, so dass sich eine 30 Gew.-% ige Lösung ergab. Anschlie-

Bend wurde die Lösung unter Rühren (200 Upm, Flügelrührer) auf

eine Manteltemperatur von 80 °C aufgeheizt. Nachdem die Tempe-

tur erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Zutropfen

20 von 333 g einer 9 Gew.-% igen methanolischen Natronlauge - ent-

sprechen 30 g NaOH fest = 10 Gew.-% der Festharzmenge - ge-

startet. Die Dosierung erfolgte durch zweimalige Laugenzugabe

zu je 15 Minuten in einem Abstand von 30 Minuten. Während der

Dosierung und im Anschluss daran noch 1 h 40 min lang, wurden

25 insgesamt 800 ml Lösemittelgemisch Methylacetat/Methanol unter

Vakuum abdestilliert und durch Methanol ersetzt. Anschließend

wurde die verseifte Lösung, bei voller Kühlleistung (-2 °C/min),

auf zuerst 60 °C abgekühlt. Von da an wurde über eine Tempe-

turrampe von -0.17 °C/min langsam auf 30 °C abgekühlt, so dass

30 das Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat kristallisieren konn-

te.

Nach dem Abkühlen wurden 500 g destilliertes Wasser zugegeben

und kurz eingerührt. Dadurch wurde der ethylenhaltige Polyvi-

nylalkohol als Pulver ausgefällt. Dann wurde eine Fest-Flüssig-

35 Trennung über Nutsche vorgenommen. Der ausgefallene, pulverför-

mige Feststoff ließ sich sehr gut von der Suspension abtrennen. Der Filterkuchen wurde wieder in das Reaktionsgefäß eingelegt und mit 1 l dest. Wasser resuspendiert. Nun wurde durch Destillation bei einer Manteltemperatur von 50°C und Vakuum das restliche Lösemittel entfernt (Strippen). Anschließend wurde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abermals von der Suspension über Nutsche abgetrennt und der Filterkuchen mit 2 l dest. Wasser nachgewaschen.

5 Es wurde ein feinpulvriges EVOH mit einer Verseifungszahl von 10 0.78 mg KOH/g erhalten.

Analysen:

Zusammensetzung aus $^1\text{H-NMR}$: 26.56 Gew.-% (36.25 Mol-%) Ethylen; 0.12 Gew.-% VAc; 73.32 Gew.-% VOH;

DSC-Messung: Tg: 56.92°C; Peaktemperatur Tm (Peak) des Schmelzpunkts: 179.35°C; Schmelzenthalpie Hm: 86.45 J/g
15 Partikelgröße des Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 774.2 cm²/g; mittlerer Volumendurchmesser D_v (mean) 821.3 µm; zahlenmittlere Teilchengröße D_n (mean) 0.0891 µm.

20 Beispiel 2 (Hochmolekulares EVOH, einstufige Abkühlung mit niedrigerem Temperaturgradienten):

In einem 120 Liter doppelwandigen, temperierbaren Reaktionskesel (mit Destillationsbrücke und Dosierpumpe) wurden 34.6 kg einer 49.9 Gew.-%-igen Festharzlösung eines analog Beispiel A erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit 44.0 Mol-% Ethylen und 56.0 Mol-% Vinylacetat und einem mittleren Molekulargewicht M_w von 111794 g/mol eingelegt und durch Zugabe von 20.95 kg Methanol auf einen Festgehalt von 31 % verdünnt. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren (95 Upm, Ankerrührer) auf eine Manteltemperatur von 70°C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Dosieren von 20.31 kg einer 8.5 Gew.-%-igen methanolischen Natronlauge - entsprechen 1.73 kg NaOH fest = 10 Gew.-% der Festharzmenge - gestartet. Die Dosierung erfolgte innerhalb 1 h 20 min. Während der Dosierung und im Anschluss daran noch 2 h 15

min lang, wurden insgesamt 31.5 kg Lösemittelgemisch Methylacetat/Methanol unter Vakuum abdestilliert und durch 10 kg Methanol ersetzt, das heißt die Lösung wurde leicht aufkonzentriert. Anschließend wurde die verseifte Lösung über eine Temperaturrampe von -0.5°C/min auf 23°C abgekühlt. Während des Abkühlens, bei 60°C, wurde die Lösung mit 300 ml Essigsäure 100 %-ig von pH-Wert 9.4 auf pH-Wert 7.3 eingestellt. Die gekühlte Lösung wurde dann 18 h 20 min bei 23°C und einer Rührgeschwindigkeit von 45 Upm gerührt. Nach dieser „Kristallisationszeit“ wurden 40 kg destilliertes Wasser zugegeben und eingerührt. Zum Entfernen des Lösemittels wurde die Suspension dann auf eine Manteltemperatur von 50°C aufgeheizt und mit Vakuum destilliert (gestrippt). Insgesamt wurden so 38 kg Lösemittelgemisch abdestilliert, wobei nach und nach, in Portionen zu 10 kg, dest. Wasser zugegeben wurde (insgesamt 60 kg).

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde nun die Fest-Flüssig-Trennung über Nutsche mit eingelegtem Leinentuch vorgenommen. Der pulverförmige Feststoff ließ sich von der Suspension sehr gut abtrennen (sehr guter Durchfluss), so dass der Filterkuchen ohne Probleme noch mit 20 kg destilliertem Wasser nachgewaschen werden konnte.

Es wurde ein feinpulvriges EVOH mit einer Verseifungszahl von 28.7 mg KOH/g erhalten.

Analysen:

Zusammensetzung aus $^1\text{H-NMR}$: 32.61 Gew.-% (44.00 Mol-%) Ethylen; 4.41 Gew.-% VAc; 62.98 Gew.-% VOH;
DSC-Messung: Tg: 51.2°C; Peaktemperatur Tm (Peak) des Schmelzpunkts: 164.3°C; Schmelzenthalpie Hm: 91.3 J/g
Partikelgröße des Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 223.7 cm²/g; mittlerer Volumendurchmesser Dv (mean) 588.5 µm; zahlenmittlere Teilchengröße Dn (mean) 1.55 µm.

Beispiel 3 (Niedermolekulares EVOH):

In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktionsgefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 1084 g

einer 73.8 %-igen methanolischen Festharzlösung des in Beispiel B erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit 57.44 Mol-% Ethylen und 42.56 Mol-% Vinylacetat und einem mittleren Molekulargewicht Mw von 23666 g/mol eingewogen. Anschließend 5 wurde die Lösung unter Rühren (200 Upm, Flügelrührer) auf eine Manteltemperatur von 80°C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Zutropfen von 800 g einer 10 Gew.-%-igen methanolischen Natronlauge - entsprechen 80 g NaOH fest = 10 % der Festharzmenge - gestartet. 10 Die Dosierung erfolgte innerhalb 1 Stunde. Während der Dosierung und im Anschluss daran noch 1 h 15 min lang, wurden insgesamt 763 g Lösemittelgemisch Methylacetat/Methanol im Vakuum abdestilliert und durch 343 g Methanol ersetzt. Anschließend wurde die verseifte Lösung über eine Temperatur- 15 rampe von -1°C/min auf 23°C abgekühlt. Dabei kristallisierte das EVOH (teilweise). Während des Abkühlens, bei 60°C, wurde die Lösung mit 20 ml Essigsäure 100 %-ig von pH-Wert 10.5 auf pH-Wert 7.5 eingestellt. Nach dem Abkühlen wurden 800 g dest. Wasser zugegeben, kurz eingerührt, wodurch eine Ausfällung des 20 (teil)kristallinen EVOH's in Form eines Pulvers gelang. Dann wurde die Fest-Flüssigtrennung über Nutsche vorgenommen. Der pulverförmige Feststoff ließ sich sehr gut von der Suspension abtrennen. Der Filterkuchen wurde wieder in das Reaktionsgefäß eingelegt und mit 1 l dest. Wasser resuspendiert. Nun wurde 25 durch Destillation bei einer Manteltemperatur von 45°C und Vakuum das restliche Lösemittel entfernt (Strippen). Anschließend wurde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abermals aus der Suspension über Nutsche abgetrennt und der Filterkuchen mit 2 l dest. Wasser nachgewaschen (sehr guter Durchfluss). 30

Es wurde ein weißes, feinpulvriges EVOH mit einer Verseifungszahl von 12.6 mg KOH/g erhalten.

Analysen:

Zusammensetzung aus $^1\text{H-NMR}$: 45.77 Gew.-% (57.44 Mol-%) Ethylen;

35 1.94 Gew.-% VAc; 52.29 Gew.-% VOH.

DSC-Messung: Tg: 17.3°C; Peaktemperatur Tm (Peak) des Schmelzpunkts: 125.5°C; Schmelzenthalpie Hm: 64.0 J/g

Partikelgröße des pulverförmigen Produkts (Coulter-Messung):

Oberfläche 2316 cm²/g; mittlerer Volumendurchmesser Dv (mean)

5 217.6 µm; zahlenmittlere Teilchengröße Dn (mean) 1.90 µm.

Vergleichsbeispiel 4 (Hochmolekulares EVOH):

In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktionsgefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 838 g

10 einer 35.8 %-igen Festharzlösung eines analog Beispiel A erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit 36.25 Mol-%

Ethylen und 63.75 Mol-% Vinylacetat und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw von 175581 g/mol eingewogen. Diese Lösung wurde durch Zugabe von 162 g Methanol verdünnt, so dass sich

15 eine 30 %-ige Lösung ergab. Anschließend wurde die Lösung unter Röhren (200 Upm, Flügelrührer) auf eine Manteltemperatur von 80°C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur erreicht war, wurde der

Verseifungsprozess durch Zutropfen von 333 g einer 9 %-igen methanolischen Natronlauge - entsprechen 30 g NaOH fest = 10 %

20 der Festharzmengen - gestartet. Die Dosierung erfolgte durch zweimalige Laugenzugabe zu je 15 Minuten in einem Abstand von 30 Minuten. Während der Dosierung und im Anschluss daran noch 1

h 10 min lang, wurden insgesamt 600 ml Lösemittelgemisch Methylacetat/Methanol durch Methanol ersetzt. Anschließend wurde

25 die verseifte Lösung innerhalb von 25 min auf 30°C, bei voller Kühlleistung der Temperiereinheit (-2°C/min), abgekühlt. Ab ca. 38°C Manteltemperatur plastifizierte das Produkt in der Lösung zu gummiartigen Teilchen, die - insgesamt betrachtet - einem moosartigen Gebilde glichen.

30 Daraufhin wurden 500 g dest. Wasser zugegeben, kurz eingerührt und dann die Fest-Flüssigtrennung über Nutsche vorgenommen. Aufgrund des geringen Durchflusses gestaltete sich die Trennung sehr mühsam.

Es wurde ein plastifiziertes EVOH mit einer Verseifungszahl von 35 1.7 mg KOH/g erhalten. Die sehr groben Teilchen besaßen veräs-

telte Struktur und glichen insgesamt betrachtet einem Moosgebilde.

Analysen:

Zusammensetzung aus $^1\text{H-NMR}$: 26.54 Gew.-% (36.25 Mol-%) Ethylen;

5 0.26 Gew.-% VAc; 73.20 Gew.-% VOH.

DSC-Messung: Tg: 54.55°C; Peaktemperatur Tm (Peak) des Schmelzpunkts: 175.73°C; Schmelzenthalpie Hm: 68.29 J/g

Partikelgröße des Produkts (Coulter-Messung): entfällt, da kein pulverförmiges Produkt anfiel.

10

Beispiel 5 (Niedermolekulares EVOH mit hohem Reinheitsgrad):

In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktionsgefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 724.6 g einer 69.0 %-igen methanolischen Festharzlösung eines analog

15

Beispiel B erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit 56.5 Mol-% Ethylen und 43.5 Mol-% Vinylacetat und einem mittleren Molekulargewicht Mw von 53463 g/mol eingewogen. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren (200 Upm, Flügelrührer) auf eine Manteltemperatur von 60°C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Zutropfen von 403 g einer 6.2 Gew.-%-igen methanolischen Natronlauge - entsprechen 25 g NaOH fest = 5.0 % der Festharzmenge - gestartet. Die Dosierung erfolgte durch zweimalige Laugenzugabe zu je 15 Minuten in einem Abstand von 30 Minuten.

20

Nach einer Verseifungszeit von 5 Stunden wurde der Ansatz von

60°C auf 40°C mit einer Rampe von -3°C/min abgekühlt. Dabei trat eine (teilweise) Kristallisation des Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats ein. Bei Rührerstillstand wurden anschließend

250 g Ethylacetat zur Neutralisation zugegeben und kurz mit 50

30

Upm eingerührt. Nach einer Einwirkzeit des Ethylacetats von 10 min (ohne Rühren) wurde die Fällung des kristallinen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats durch Zugabe von 500 g Wasser (mit einer Temperatur von 23°C) vervollständigt. Es wurde eine Suspension mit feinteiligem Pulver erhalten.

Danach wurde die Suspension wieder auf 60°C erwärmt, mit 100 Upm gerührt und unter Vakuum destilliert. Dabei wurden 550 ml Lösungsmittel entfernt und es wurden im Zuge der Destillation 950 ml Wasser zugegeben. Die Suspension wurde danach mit einer 5 Rampe von -3°C/min auf 23°C abgekühlt. Dann wurde die Fest-Flüssigtrennung über Nutsche vorgenommen.

Der Rückstand auf der Nutsche wurde in einen Leinensack gegeben und 1 Stunde unter fließendem Wasser gewaschen. Das gewaschene Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat im Leinensack wurde wie-10 der in das Reaktionsgefäß eingelegt und mit 1 l dest. Wasser resuspendiert. Bei einer Manteltemperatur von 60°C und einer Rüherdrehzahl von 100 Upm wurde restliches Lösungsmittel unter Vakuum entfernt (Strippen). Anschließend wurde wieder auf Raum-temperatur (23°C) abgekühlt, der Feststoff abermals aus der 15 Suspension über Nutsche abgetrennt und der Filterkuchen mit 2 l dest. Wasser nachgewaschen (sehr guter Durchfluss). Zuletzt wurde das Produkt im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Es wurde ein hochreines, feinpulvriges, weißes EVOH mit einer Verseifungszahl von 22.1 mg KOH/g erhalten.

20 Analysen:

Zusammensetzung aus $^1\text{H-NMR}$: 44.5 Gew.-% (56.5 Mol-%) Ethylen; 3.4 Gew.-% Vinylacetat; 52.1 Gew.-% Vinylalkohol.

DSC-Messung: Tg: 31.1°C, Tm (Peak) = 118.6°C, Schmelzenthalpie Hm = 59.7 J/g;

25 Partikelgröße des pulverförmigen Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 1775 cm^2/g ; mittlerer Volumendurchmesser Dv (mean) 405 μm ; zahlenmittlere Teilchengröße Dn (mean) 0.103 μm .

Vergleichsbeispiel 6 (Niedermolekulares EVOH, keine Abkühlung 30 mit Temperaturgradient)

Wie Beispiel 5 nur mit dem Unterschied, dass direkt nach der Verseifung bei einer Manteltemperatur von 60°C mit 250 g Ethyl-acetat neutralisiert wurde und anschließend 500 g Wasser zuge-geben wurden. Da das Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat zu 35 dieser Zeit noch nicht kristallisiert war und zu diesem Zeit-

punkt noch im plastischen Zustand vorlag, führte die Wasserzugebung zu einer unmittelbaren Koagulation, sodass ein „Teig“ erhalten wurde. Ein pulverförmiges Produkt konnte somit nicht erhalten werden, da dazu erst eine kontrollierte Abkühlrate über eine bestimmte Temperaturrampe erforderlich gewesen wäre.

5 Beispiel 7 (sehr niedermolekulares EVOH):

In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktionsgefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 653.6 g einer 76.5 %-igen methanolischen Festharzlösung eines analog 10 Beispiel B erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit 70.9 Mol-% Ethylen und 29.1 Mol-% Vinylacetat und einem mittleren Molekulargewicht Mw von 6872 g/mol eingewogen. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren (200 Upm, Flügelrührer) auf eine 15 Manteltemperatur von 60°C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Zutropfen von 820 g einer 6.1 Gew.-%-igen methanolischen Natronlauge – entsprechend 50 g NaOH fest = 10.0 % der Festharzmenge – gestartet. Die Dosierung erfolgte durch zweimalige Laugenzugabe zu je 15 20 Minuten in einem Abstand von 30 Minuten.

Nach einer Verseifungszeit von 3.5 Stunden wurde der Ansatz von 25 60°C auf 23°C mit einer Rampe von -5°C/min abgekühlt. Dabei trat eine Kristallisation des Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats ein. Durch Zugabe von 1000 g Wasser wurde die Fällung zu pulverförmigen Partikeln mit gewünschter Korngröße erreicht. Schließlich wurde die Fest-Flüssigtrennung über Nutsche vorgenommen.

Der pulverförmige Feststoff ließ sich sehr gut von der Suspension abtrennen. Der Filterkuchen auf der Nutsche wurde mit 2 l 30 Wasser gewaschen, anschließend wieder in das Reaktionsgefäß eingelegt und mit 1 l dest. Wasser resuspendiert. Bei einer Manteltemperatur von 50°C und einer Rührerdrehzahl von 100 Upm wurde restliches Lösungsmittel unter Vakuum entfernt (Strippen). Anschließend wurde wieder auf Raumtemperatur (23°C) abgekühlten, der Feststoff abermals aus der Suspension über Nutsche

abgetrennt und der Filterkuchen mit 2 l dest. Wasser nachgewaschen (sehr guter Durchfluss). Schließlich wurde das Produkt im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Es wurde ein feinpulvriges, weißes EVOH mit einer Verseifungszahl von 11.7 mg KOH/g erhalten.

Analysen:

Zusammensetzung aus $^1\text{H-NMR}$: 60.3 Gew.-% (70.9 Mol-%) Ethylen; 1.8 Gew.-% Vinylacetat; 37.9 Gew.-% Vinylalkohol.

DSC-Messung: Tg: 8.6°C, Tm (Peak) = 100.4°C, Schmelzenthalpie Hm = 65.2 J/g;

Partikelgröße des pulverförmigen Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 4035 cm^2/g ; mittlerer Volumendurchmesser D_v (mean) 231.7 μm ; zahlenmittlere Teilchengröße D_n (mean) 0.105 μm .

15 Beispiel 8 (sehr niedermolekulares EVOH)

Exakt wie Beispiel 7, nur mit geänderter Aufarbeitung: Nachdem durch Zugabe von 1000 g Wasser die Fällung zu pulverförmigen Partikeln mit gewünschter Korngröße erreicht wurde, wurde die Fest-Flüssigtrennung über Nutsche vorgenommen. Der pulverförmige Feststoff ließ sich sehr gut von der Suspension abtrennen.

Der Filterkuchen auf der Nutsche wurde mit 2 l Wasser gewaschen und anschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Entfernung des Restlösungsmittels durch erneutes Resuspendieren und Vakuumdestillation (Strippen) wurde nicht vorgenommen.

25 Es wurde ein feinpulvriges, weißes EVOH mit einer Verseifungszahl von 26.7 mg KOH/g erhalten.

Analysen:

Zusammensetzung aus $^1\text{H-NMR}$: 59.6 Gew.-% (70.9 Mol-%) Ethylen; 4.1 Gew.-% Vinylacetat; 36.3 Gew.-% Vinylalkohol.

30 DSC-Messung: Tg: 1.3°C, Tm (Peak) = 97.8°C, Schmelzenthalpie Hm = 59.9 J/g;

Partikelgröße des pulverförmigen Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 4104 cm^2/g ; mittlerer Volumendurchmesser D_v (mean) 288.2 μm ; zahlenmittlere Teilchengröße D_n (mean) 0.106 μm .

Beispiel 9 (sehr niedermolekulares EVOH):

In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktionsgefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 1091.4 g einer 73.3 %-igen methanolischen Festharzlösung eines analog

5 Beispiel B erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit 67.6 Mol-% Ethylen und 32.4 Mol-% Vinylacetat und einem mittleren Molekulargewicht Mw von 5520 g/mol eingewogen. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren (200 Upm, Flügelrührer) auf eine Manteltemperatur von 80°C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur
10 erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Zutropfen von 920 g einer 8.7 Gew.-%-igen methanolischen Natronlauge - entsprechen 80 g NaOH fest = 10.0 % der Festharzmengen - gestartet. Die Dosierung der Lauge erfolgte innerhalb einer Stunde. Während der Verseifungszeit von 2.5 Stunden wurden unter Vakuum
15 821 g Lösungsmittelgemisch Methylacetat/Methanol abgezogen und es wurden 342 g Methanol zugegeben. Die Verseifung wurde nach dieser Zeit durch Zugabe von 25 ml Eisessig abgebrochen, d.h. es wurde neutralisiert auf pH-Wert = 7.2.

Anschließend wurde mit einer Temperaturrampe von -1°C/min auf
20 23°C abgekühlt, wodurch das EVOH-Polymer kristallisierte. Die Fällung wurde durch Zugabe von 800 g Wasser vervollständigt. Schließlich wurde die Fest-Flüssigtrennung über Nutsche vorgenommen. Der pulverförmige Feststoff ließ sich sehr gut von der Suspension abtrennen. Der Filterkuchen auf der Nutsche wurde
25 mit 2 l Wasser gewaschen, anschließend wieder in das Reaktionsgefäß eingelegt und mit 1 l dest. Wasser resuspendiert. Bei einer Manteltemperatur von 45°C und einer Rührerdrehzahl von 100 Upm wurde restliches Lösungsmittel unter Vakuum entfernt (Strippen). Anschließend wurde wieder auf Raumtemperatur (23°C) abgekühlt, der Feststoff abermals aus der Suspension über Nutsche abgetrennt und der Filterkuchen mit 2 l dest. Wasser nachgewaschen (sehr guter Durchfluss). Schließlich wurde das Produkt im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Es wurde ein feinpulvriges, weißes EVOH mit einer Verseifungszahl von 8.4 mg KOH/g erhalten.

Analysen:

Zusammensetzung aus $^1\text{H-NMR}$: 56.65 Gew.-% (67.6 Mol-%) Ethylen; 1.29 Gew.-% Vinylacetat; 42.06 Gew.-% Vinylalkohol.

DSC-Messung: Tg: 7.9°C, Tm (Peak) = 99.8°C, Schmelzenthalpie Hm
5 = 63.3 J/g;

Partikelgröße des pulverförmigen Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 1235 cm^2/g ; mittlerer Volumendurchmesser Dv (mean) 814.4 μm ; zahlenmittlere Teilchengröße Dn (mean) 0.105 μm .

10 Beispiel 10 (Hochmolekulares EVOH):

In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktionsgefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 674.2 g einer 44.5 Gew.-%-igen methanolischen Lösung eines analog Beispiel A erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit 15 43.72 Mol-% Ethylen und 56.28 Mol-% Vinylacetat und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw von 192875 g/mol, eingewogen. Diese Lösung wurde durch Zugabe von 326 g Methanol verdünnt, so dass sich eine 30 Gew.-%-ige Lösung ergab. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren (200 Upm, Flügelrührer) auf 20 eine Manteltemperatur von 80°C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Zutropfen von 330 g einer 9.1 Gew.-%-igen methanolischen Natronlauge - entsprechen 30 g NaOH fest = 10 Gew.-% der Festharzmenge - gestartet. Die Dosierung erfolgte durch zweimalige Laugenzugabe 25 zu je 15 Minuten in einem Abstand von 30 Minuten. Während der Dosierung und im Anschluss daran noch 1 h 30 min lang, wurden insgesamt 800 ml Lösemittelgemisch Methylacetat/Methanol abdestilliert und 800 ml Methanol zugegeben.

Anschließend wurde die verseifte Lösung mit einer Abkühlrate 30 von -0.3°C/min auf 23°C abgekühlt. Dann wurde die verseifte Lösung 4 h bei 23°C gerührt, so dass das Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat kristallisierten konnte. Der Ansatz wurde daraufhin wieder auf 40°C erwärmt, und die Fällung zum Pulver wurde durch Zugabe von 1000 ml Wasser erreicht. Nach dem Abkühlen 35 auf Raumtemperatur wurde eine Fest-Flüssig-Trennung über Nut-

sche vorgenommen. Der ausgefallene, pulverförmige Feststoff ließ sich sehr gut von der Suspension abtrennen.

Der Filterkuchen auf der Nutsche wurde mit 2 l Wasser gewaschen, danach wieder in das Reaktionsgefäß eingelegt und mit 2 l dest. Wasser resuspendiert. Nun wurde durch Destillation bei einer Manteltemperatur von 50°C und Vakuum das restliche Lösemittel entfernt (Strippen). Anschließend wurde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abermals von der Suspension über Nutsche abgetrennt und der Filterkuchen mit 2 l dest. Wasser nachgewaschen. Das Produkt wurde schließlich im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Es wurde ein feinpulvriges, weißes EVOH mit einer Verseifungszahl von 0.0 mg KOH/g (100 % vollverseiftes Produkt) erhalten.

Analysen:

15 Zusammensetzung aus $^1\text{H-NMR}$: 33.08 Gew.-% (43.72 Mol-%) Ethylen, 66.92 Gew.-% Vinylalkohol;
DSC-Messung: Tg: 52.74°C, Tm (peak) = 165.3°C, Schmelzenthalpie Hm = 87.9 J/g.
Partikelgröße des Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 127.1
20 cm²/g; mittlerer Volumendurchmesser Dv (mean) 769.5 µm; zahlenmittlere Teilchengröße Dn (mean) 3.57 µm.

Beispiel 11 (Hochmolekulares EVOH, Wasserzugabe während Abkühlung):

25 In einem 3 Liter doppelwandigen, temperierbaren Glasreaktionsgefäß (mit Destillationsbrücke und Tropftrichter) wurden 1020 g einer 49.0 Gew.-%-igen methanolischen Lösung eines analog Beispiel A erhaltenen Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats mit 29.82 Mol-% Ethylen und 70.18 Mol-% Vinylacetat und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw von 155247 g/mol, eingewogen. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren (200 Upm, Flügelrührer) auf eine Manteltemperatur von 70°C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur erreicht war, wurde der Verseifungsprozess durch Zutropfen von 556 g einer 9.0 Gew.-%-igen methanolischen
35 Natronlauge - entsprechen 50 g NaOH fest = 10 Gew.-% der Fest-

harzmenge - gestartet. Die Dosierung erfolgte durch zweimalige Laugenzugabe zu je 15 Minuten in einem Abstand von 30 Minuten. Während der Dosierung der Lauge wurden insgesamt 260 ml Lösemittelgemisch Methylacetat/Methanol abdestilliert und 300 ml

5 Methanol zugegeben.

Anschließend wurde die verseifte Lösung mit einer Abkühlrate von $-0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 40°C abgekühlt. Nun wurden zur Neutralisation 200 ml Ethylacetat bei Rührerstillstand zugegeben, mit 50 Upm kurz eingerührt und der Ansatz wurde 10 min ohne Rühren 10 stehen gelassen. Dann wurden 1500 ml Wasser zugegeben und mit 50 Upm kurz eingerührt. Dabei trat eine pulverförmige Fällung ein. Die erhaltene Suspension wurde daraufhin mit einer Rampe von $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 23°C abgekühlt, um die Kristallisation des 15 Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats zu vervollständigen. Danach wurde eine Fest-Flüssig-Trennung über Nutsche vorgenommen. Der ausgefallene, pulverförmige Feststoff ließ sich sehr gut 20 von der Suspension abtrennen.

Der Filterkuchen auf der Nutsche wurde mit 2 l Wasser gewaschen, danach wieder in das Reaktionsgefäß eingelegt und mit 1 20 l dest. Wasser resuspendiert. Nun wurde durch Destillation bei einer Manteltemperatur von 45°C und Vakuum das restliche Lösemittel entfernt (Strippen). Anschließend wurde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abermals von der Suspension 25 über Nutsche abgetrennt und der Filterkuchen mit 3 l dest. Wasser nachgewaschen. Das Produkt wurde schließlich im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Es wurde ein feinpulvriges, weißes EVOH mit einer Verseifungszahl von 9.6 mg KOH/g erhalten.

Analysen:

30 Zusammensetzung aus $^1\text{H-NMR}$: 21.13 Gew.-% (29.82 Mol-%) Ethylen; 1.48 Gew.-% Vinylacetat; 77.39 Gew.-% Vinylalkohol; DSC-Messung: Tg: 58.1°C , Tm (peak) = 177.4°C , Schmelzenthalpie Hm = 67.7 J/g.

Partikelgröße des Produkts (Coulter-Messung): Oberfläche 973.4 cm²/g; mittlerer Volumendurchmesser D_v (mean) 574.4 µm; zahlenmittlere Teilchengröße D_n (mean) 0.109 µm.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten durch radikalische Polymerisation von Ethylen und einem oder mehreren Vinylestern, und gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren, anschließende Verseifung der damit erhaltenen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisate zu Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisat nach der Verseifung aus der alkoholischen Lösung mittels Abkühlung mit einem Temperatur-Gradienten, und gegebenenfalls Zugabe von Wasser, ausgefällt wird,
wobei bei Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, welche sich von niedermolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von 2000 bis 100000 g/mol ableiten, der Temperaturgradient $-0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ beträgt, und
bei Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, welche sich von hochmolekularen Ethylen-Vinylester-Mischpolymerisaten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von > 100000 g/mol ableiten, der Temperaturgradient $-0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ beträgt.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf eine Temperatur abgekühlt wird, welche oberhalb der T_g des lösemittelhaltigen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats liegt, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats liegt.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei den hochmolekularen Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisaten, zunächst mit einem Temperaturgradienten von $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, auf eine Temperatur von 40°C bis 70°C abgekühlt wird, und anschließend die Abkühlung mit

einem niedrigeren Temperatur-Gradienten von -0.1°C/min bis -1°C/min, bis zu einer Temperatur von 10°C bis 35°C, fortgesetzt wird.

- 5 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausfällung des Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisats durch Zugabe von Wasser unterstützt wird.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Wassermenge das 0.3-fache bis 5.0-fache der Gewichtsmenge des eingesetzten Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats beträgt.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das damit erhaltene Pulver in Wasser resuspendiert wird, gegebenenfalls durch Destillation oder Strippen Lösungsmittelreste entfernt werden, und das pulverförmige Produkt durch Filtration isoliert wird.
- 20 7. Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerivate erhältlich mit einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, mit einem Ethylenanteil im Mischpolymerisat von 5 bis 75 Mol-%.
- 25 8. Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerivate gemäß Anspruch 7 mit einer Korngröße, bestimmt als mittlerer Volumendurchmesser D_v, von 20 bis 2000 µm.
- 30 9. Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerivate gemäß Anspruch 7 oder 8 mit einer komplexen Schmelzviskosität von 0.5 bis 100000 Pas (bei 180°C; oszillierende Messung bei 1 Hz mit Platte/Platte-Meßsystem).
- 35 10. Verwendung der Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerivate gemäß Anspruch 7 bis 9 zur Herstellung von Folien, Filmen und Laminaten.

11. Verwendung der Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate gemäß Anspruch 7 bis 9 zur Herstellung von Formkörpern.

5 12. Verwendung der Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate gemäß Anspruch 7 bis 9 als Beschichtungsmittel.

13. Verwendung der Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate gemäß Anspruch 7 bis 9 als Additiv für Pulverlacke.

10 14. Verwendung der Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate gemäß Anspruch 7 bis 9 als Klebemittel.

15 15. Verwendung der Ethylen-Vinylalkohol-Mischpolymerisate gemäß Anspruch 7 bis 9 als Bindemittel in Baumaterialien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08J3/12 C08J3/14 C08F8/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 072 616 A (KURARAY CO) 31 January 2001 (2001-01-31) claims 1,24	7-15
A	US 4 309 525 A (NAKABAYASHI MASAMITSU ET AL) 5 January 1982 (1982-01-05) claim 1 column 1, line 42 - line 49	1-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

29 September 2004

08/10/2004

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004564

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1072616	A 31-01-2001	JP 2001096529 A		10-04-2001
		JP 2001098077 A		10-04-2001
		JP 2001096606 A		10-04-2001
		JP 2001096530 A		10-04-2001
		JP 2001098080 A		10-04-2001
		CN 1287051 A		14-03-2001
		EP 1072616 A2		31-01-2001
		US 6686405 B1		03-02-2004
		US 2004082690 A1		29-04-2004
US 4309525	A 05-01-1982	JP 56145925 A		13-11-1981
		JP 55155026 A		03-12-1980
		DE 3018768 A1		04-12-1980
		FR 2457307 A1		19-12-1980
		GB 2052523 A ,B		28-01-1981
		IT 1133093 B		09-07-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004564

A. KLAFFISIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J3/12 C08J3/14 C08F8/12

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 072 616 A (KURARAY CO) 31. Januar 2001 (2001-01-31) Ansprüche 1,24	7-15
A	US 4 309 525 A (NAKABAYASHI MASAMITSU ET AL) 5. Januar 1982 (1982-01-05) Anspruch 1 Spalte 1, Zeile 42 - Zeile 49	1-6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

29. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004564

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1072616	A	31-01-2001	JP	2001096529 A	10-04-2001
			JP	2001098077 A	10-04-2001
			JP	2001096606 A	10-04-2001
			JP	2001096530 A	10-04-2001
			JP	2001098080 A	10-04-2001
			CN	1287051 A	14-03-2001
			EP	1072616 A2	31-01-2001
			US	6686405 B1	03-02-2004
			US	2004082690 A1	29-04-2004
US 4309525	A	05-01-1982	JP	56145925 A	13-11-1981
			JP	55155026 A	03-12-1980
			DE	3018768 A1	04-12-1980
			FR	2457307 A1	19-12-1980
			GB	2052523 A ,B	28-01-1981
			IT	1133093 B	09-07-1986